

PCT

REQUEST

The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty.

For receiving Office use only

International Application No.

International Filing Date

Name of receiving Office and "PCT International Application"

Applicant's or agent's file reference
(if desired) (12 characters maximum)

K-80Carbide

Box No. I TITLE OF INVENTION
FLUORESCENT RETROREFLECTIVE SHEETING

Box No. II APPLICANT

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

NIPPON CARBIDE KOGYO KABUSHIKI KAISHA
11-19, Kohnan 2-chome, Minato-ku,
TOKYO 108-8466 JAPAN

☐ This person is also inventor.

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

State (that is, country) of nationality:

JAPAN

State (that is, country) of residence:

JAPAN

This person is applicant
for the purposes of:

☐

all designated
States

☒

all designated States except
the United States of America

☐

the United States
of America only

☐

the States indicated in
the Supplemental Box

Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

Ikuo MIMURA
3700-5, Butsuden, Uozu-shi, TOYAMA
937-0061 JAPAN

This person is:

☐ applicant only

☒ applicant and inventor

☐ inventor only (If this check-box
is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

JAPAN

State (that is, country) of residence:

JAPAN

This person is applicant
for the purposes of:

☐

all designated
States

☐

all designated States except
the United States of America

☒

the United States
of America only

☐

the States indicated in
the Supplemental Box

☒ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet.

Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE

The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf
of the applicant(s) before the competent International Authorities as:

☒

agent

☐

common representative

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)

(6078) Heikichi ODAJIMA, patent attorney
(7421) Yoji ESUMI, patent attorney
Odajima Patent Office, Nippon Jitensha Bldg., 9-15,
Akasaka 1-chome, Minato-ku, TOKYO 107-0052 JAPAN

Telephone No.

03-3585-2256

Facsimile No.

81-3-3582-3521

Teleprinter No.

☐ Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.

Continuation of Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)

If none of the following sub-boxes is used, this sheet should not be included in the request.

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

Akihiro MATSUDA
Nippon Carbide Kogyo Kabushiki Kaisha Seiwa-ryo,
1-9-11, Shinkanaya, Uozu-shi, TOYAMA 937-0801
JAPAN

This person is:

- ☐ applicant only
☒ applicant and inventor
☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

JAPAN

State (that is, country) of residence:

JAPAN

This person is applicant for the purposes of:

- ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☒ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

Takashi YOSHIOKA
3700-24, Yokomichi, Namerikawa-shi,
TOYAMA 936-0873 JAPAN

This person is:

- ☐ applicant only
☒ applicant and inventor
☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

JAPAN

State (that is, country) of residence:

JAPAN

This person is applicant for the purposes of:

- ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☒ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

This person is:

- ☐ applicant only
☐ applicant and inventor
☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

State (that is, country) of residence:

This person is applicant for the purposes of:

- ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

This person is:

- ☐ applicant only
☐ applicant and inventor
☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

State (that is, country) of residence:

This person is applicant for the purposes of:

- ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box

☐ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on another continuation sheet.

Box No.V DESIGNATION OF STATES

The following designations are hereby made under Rule 4.9(a) (mark the applicable check-boxes; at least one must be marked):

Regional Patent

- ☐ AP ARIPO Patent: GH Ghana, GM Gambia, KE Kenya, LS Lesotho, MW Malawi, MZ Mozambique, SD Sudan, SL Sierra Leone, SZ Swaziland, TZ United Republic of Tanzania, UG Uganda, ZW Zimbabwe, and any other State which is a Contracting State of the Harare Protocol and of the PCT
- ☐ EA Eurasian Patent: AM Armenia, AZ Azerbaijan, BY Belarus, KG Kyrgyzstan, KZ Kazakhstan, MD Republic of Moldova, RU Russian Federation, TJ Tajikistan, TM Turkmenistan, and any other State which is a Contracting State of the Eurasian Patent Convention and of the PCT
- ☒ EP European Patent: AT Austria, BE Belgium, CH and LI Switzerland and Liechtenstein, CY Cyprus, DE Germany, DK Denmark, ES Spain, FI Finland, FR France, GB United Kingdom, GR Greece, IE Ireland, IT Italy, LU Luxembourg, MC Monaco, NL Netherlands, PT Portugal, SE Sweden, TR Turkey, and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT
- ☐ OA OAPI Patent: BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Central African Republic, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroon, GA Gabon, GN Guinea, GW Guinea-Bissau, ML Mali, MR Mauritania, NE Niger, SN Senegal, TD Chad, TG Togo, and any other State which is a member State of OAPI and a Contracting State of the PCT (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line)

National Patent (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line):

- | | |
|---|---|
| <input type="checkbox"/> AE United Arab Emirates | <input type="checkbox"/> LC Saint Lucia |
| <input type="checkbox"/> AG Antigua and Barbuda | <input type="checkbox"/> LK Sri Lanka |
| <input type="checkbox"/> AL Albania | <input type="checkbox"/> LR Liberia |
| <input type="checkbox"/> AM Armenia | <input type="checkbox"/> LS Lesotho |
| <input type="checkbox"/> AT Austria | <input type="checkbox"/> LT Lithuania |
| <input type="checkbox"/> AU Australia | <input type="checkbox"/> LU Luxembourg |
| <input type="checkbox"/> AZ Azerbaijan | <input type="checkbox"/> LV Latvia |
| <input type="checkbox"/> BA Bosnia and Herzegovina | <input type="checkbox"/> MA Morocco |
| <input type="checkbox"/> BB Barbados | <input type="checkbox"/> MD Republic of Moldova |
| <input type="checkbox"/> BG Bulgaria | <input type="checkbox"/> MG Madagascar |
| <input type="checkbox"/> BR Brazil | <input type="checkbox"/> MK The former Yugoslav Republic of Macedonia |
| <input type="checkbox"/> BY Belarus | <input type="checkbox"/> MN Mongolia |
| <input type="checkbox"/> BZ Belize | <input type="checkbox"/> MW Malawi |
| <input checked="" type="checkbox"/> CA Canada | <input type="checkbox"/> MX Mexico |
| <input type="checkbox"/> CH and LI Switzerland and Liechtenstein | <input type="checkbox"/> MZ Mozambique |
| <input checked="" type="checkbox"/> CN China | <input type="checkbox"/> NO Norway |
| <input type="checkbox"/> CR Costa Rica | <input type="checkbox"/> NZ New Zealand |
| <input type="checkbox"/> CU Cuba | <input type="checkbox"/> PL Poland |
| <input type="checkbox"/> CZ Czech Republic | <input type="checkbox"/> PT Portugal |
| <input type="checkbox"/> DE Germany | <input type="checkbox"/> RO Romania |
| <input type="checkbox"/> DK Denmark | <input type="checkbox"/> RU Russian Federation |
| <input type="checkbox"/> DM Dominica | <input type="checkbox"/> SD Sudan |
| <input type="checkbox"/> DZ Algeria | <input type="checkbox"/> SE Sweden |
| <input type="checkbox"/> EE Estonia | <input type="checkbox"/> SG Singapore |
| <input type="checkbox"/> ES Spain | <input type="checkbox"/> SI Slovenia |
| <input type="checkbox"/> FI Finland | <input type="checkbox"/> SK Slovakia |
| <input type="checkbox"/> GB United Kingdom | <input type="checkbox"/> SL Sierra Leone |
| <input type="checkbox"/> GD Grenada | <input type="checkbox"/> TJ Tajikistan |
| <input type="checkbox"/> GE Georgia | <input type="checkbox"/> TM Turkmenistan |
| <input type="checkbox"/> GH Ghana | <input type="checkbox"/> TR Turkey |
| <input type="checkbox"/> GM Gambia | <input type="checkbox"/> TT Trinidad and Tobago |
| <input type="checkbox"/> HR Croatia | <input type="checkbox"/> TZ United Republic of Tanzania |
| <input type="checkbox"/> HU Hungary | <input type="checkbox"/> UA Ukraine |
| <input type="checkbox"/> ID Indonesia | <input type="checkbox"/> UG Uganda |
| <input type="checkbox"/> IL Israel | <input checked="" type="checkbox"/> US United States of America |
| <input type="checkbox"/> IN India | <input type="checkbox"/> UZ Uzbekistan |
| <input type="checkbox"/> IS Iceland | <input type="checkbox"/> VN Viet Nam |
| <input type="checkbox"/> JP Japan | <input type="checkbox"/> YU Yugoslavia |
| <input type="checkbox"/> KE Kenya | <input type="checkbox"/> ZA South Africa |
| <input type="checkbox"/> KG Kyrgyzstan | <input type="checkbox"/> ZW Zimbabwe |
| <input type="checkbox"/> KP Democratic People's Republic of Korea | |
| <input type="checkbox"/> KR Republic of Korea | |
| <input type="checkbox"/> KZ Kazakhstan | |

Check-box reserved for designating States which have become party to the PCT after issuance of this sheet:

☐

Precautionary Designation Statement: In addition to the designations made above, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all other designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) indicated in the Supplemental Box as being excluded from the scope of this statement. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit. (Confirmation (including fees) must reach the receiving Office within the 15-month time limit.)

Box No. VI PRIORITY CLAIM <input type="checkbox"/> Further priority claims are indicated in the Supplemental Box.				
Filing date of earlier application (day/month/year)	Number of earlier application	Where earlier application is:		
		national application: country	regional application:* regional Office	international application: receiving Office
item (1) 11. 04. 00	Pat. Application 2000-109425	Japan		
item (2)				
item (3)				

☒ The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) (only if the earlier application was filed with the Office which for the purposes of the present international application is the receiving Office) identified above as item(s): (1)

* Where the earlier application is an ARIPO application, it is mandatory to indicate in the Supplemental Box at least one country party to the Paris Convention for the Protection of Industrial Property for which that earlier application was filed (Rule 4.10(b)(ii)). See Supplemental Box.

Box No. VII INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY			
Choice of International Searching Authority (ISA) <small>(if two or more International Searching Authorities are competent to carry out the international search, indicate the Authority chosen; the two-letter code may be used):</small>	Request to use results of earlier search; reference to that search (if an earlier search has been carried out by or requested from the International Searching Authority): <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> Date (day/month/year) Number Country (or regional Office) </div>		
ISA / JP			

Box No. VIII CHECK LIST; LANGUAGE OF FILING	
This international application contains the following number of sheets: request : 4 description (excluding sequence listing part) : 22 claims : 3 abstract : 1 drawings : 2 sequence listing part of description : 0 Total number of sheets : 32	This international application is accompanied by the item(s) marked below: <div style="display: flex; flex-wrap: wrap;"> <div style="width: 50%;"> 1. <input checked="" type="checkbox"/> fee calculation sheet <input checked="" type="checkbox"/> patent revenue stamps <input checked="" type="checkbox"/> certificate of payment of fee 2. <input checked="" type="checkbox"/> separate signed power of attorney 3. <input type="checkbox"/> copy of general power of attorney 4. <input type="checkbox"/> statement explaining lack of signature </div> <div style="width: 50%;"> 5. <input type="checkbox"/> priority document(s) identified in Box No. VI as item(s): 6. <input type="checkbox"/> translation of international application into (language): 7. <input type="checkbox"/> separate indications concerning deposited microorganism or other biological material 8. <input type="checkbox"/> nucleotide and/or amino acid sequence listing in computer readable form 9. <input type="checkbox"/> other (specify): </div> </div>

Figure of the drawings which should accompany the abstract:	Language of filing of the international application: Japanese
---	--

Box No. IX SIGNATURE OF APPLICANT OR AGENT	
<small>Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the request).</small>	
(6078) Heikichi ODAJIMA patent attorney	(7421) Yoji ESUMI patent attorney

For receiving Office use only	
1. Date of actual receipt of the purported international application: 3. Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application: 4. Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2): 5. International Searching Authority (if two or more are competent): ISA / JP	2. Drawings: <input type="checkbox"/> received: <input type="checkbox"/> not received: 6. <input type="checkbox"/> Transmittal of search copy delayed until search fee is paid.

For International Bureau use only
Date of receipt of the record copy by the International Bureau:

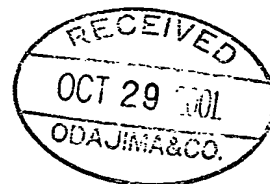
PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

ODAJIMA, Heikichi
Odajima Patent Office
Nippon Jitensha Building
9-15, Akasaka 1-chome
Minato-ku
Tokyo 107-0052
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 18 October 2001 (18.10.01)		
Applicant's or agent's file reference K-80Carbide		IMPORTANT NOTICE
International application No. PCT/JP01/01294	International filing date (day/month/year) 22 February 2001 (22.02.01)	
		Priority date (day/month/year) 11 April 2000 (11.04.00)
Applicant NIPPON CARBIDE KOGYO KABUSHIKI KAISHA et al		

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:
US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
CA,CN,EP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 18 October 2001 (18.10.01) under No. WO 01/77720

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer J. Zahra
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF RECEIPT OF
RECORD COPY

(PCT Rule 24.2(a))

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

ODAJIMA, Heikichi
Odajima Patent Office
Nippon Jitensha Building
9-15, Akasaka 1-chome
Minato-ku
Tokyo 107-0052
JAPON



Date of mailing (day/month/year) 26 March 2001 (26.03.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference K-80Carbide	International application No. PCT/JP01/01294

The applicant is hereby notified that the International Bureau has received the record copy of the international application as detailed below.

Name(s) of the applicant(s) and State(s) for which they are applicants:

NIPPON CARBIDE KOGYO KABUSHIKI KAISHA (for all designated States except US)
MIMURA, Ikuo et al (for US)

International filing date : 22 February 2001 (22.02.01)

Priority date(s) claimed : 11 April 2000 (11.04.00)

Date of receipt of the record copy
by the International Bureau : 09 March 2001 (09.03.01)

List of designated Offices :

EP : AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR
National : CA, CN, US

ATTENTION

The applicant should carefully check the data appearing in this Notification. In case of any discrepancy between these data and the indications in the international application, the applicant should immediately inform the International Bureau.

In addition, the applicant's attention is drawn to the information contained in the Annex, relating to:

- ☒ time limits for entry into the national phase
- ☒ confirmation of precautionary designations
- ☒ requirements regarding priority documents

A copy of this Notification is being sent to the receiving Office and to the International Searching Authority.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer: H. Zhou
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

ODAJIMA, Heikichi
Odajima Patent Office
Nippon Jitensha Building
9-15, Akasaka 1-chome
Minato-ku
Tokyo 107-0052
JAPON



Date of mailing (day/month/year) 25 April 2001 (25.04.01)	
Applicant's or agent's file reference K-80Carbide	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP01/01294	International filing date (day/month/year) 22 February 2001 (22.02.01)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 11 April 2000 (11.04.00)
Applicant NIPPON CARBIDE KOGYO KABUSHIKI KAISHA et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
11 Apr 2000 (11.04.00)	2000/109425	JP	17 Apr 2001 (17.04.01)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Tessadel PAMPLIEGA *TAP*

Telephone No. (41-22) 338.83.38

E P • U S

P C T

国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)
〔P C T 1 8 条、P C T 規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 K-80Carbide	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(P C T / I S A / 2 2 0) 及び下記 5 を参照すること。	
国際出願番号 P C T / J P 0 1 / 0 1 2 9 4	国際出願日 (日.月.年) 2 2 . 0 2 . 0 1	優先日 (日.月.年) 1 1 . 0 4 . 0 0
出願人 (氏名又は名称) 日本カーバイド工業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (P C T 1 8 条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条 (P C T 規則38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 1 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☒ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G02B5/12, C09B57/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G02B5/12, C09B57/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US, 3458880, A (J.R.Geigy A.G.) 5. 8月. 1969 (05. 08. 69) 全文 & JP, 42-23606, B, 全文 & BE, 672224, A & CH, 465551, A & FR, 1455513, A & GB, 1085456, A & NL, 6514755, A & DE, 1469770, B	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 05. 01

国際調査報告の発送日

05.06.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

横井 康真

2V

9611

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 61-58099, B2 (日本化薬株式会社) 10. 12月. 1986 (10. 12. 86) 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP, 62-12822, B2 (日本化薬株式会社) 20. 3月. 1987 (20. 03. 87) 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	US, 5272562, A (Minnesota Mining and Manufacturing Company) 21. 12月. 1993 (21. 12. 93) 全文、全図 & JP, 6-25006, A, 全文、全図 & EP, 609880, A1 & AU, 9352808, A & CA, 2112524, A & BR, 9400370, A & AU, 661217, B & CN, 1099872, A & MX, 184832, B & DE, 69425448, E	1-12
A	US, 5601911, A (Nippon CarbideKogyo Kabushiki Kais ha) 11. 2月. 1997 (11. 02. 97) 全文、全図 & JP, 8-234006, A, 全文、全図 & EP, 714040, A & CN, 1131091, A	1-12

Acc 1-12

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公告

⑫ 特許公報(B2)

昭61-58099

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 昭和61年(1986)12月10日

C 09 B 57/00

7118-4H

発明の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ベンゾピラン化合物およびそれを用いる有機高分子材料の着色法

⑯ 特 願 昭55-77324

⑰ 公 開 昭57-3860

⑱ 出 願 昭55(1980)6月9日

⑲ 昭57(1982)1月9日

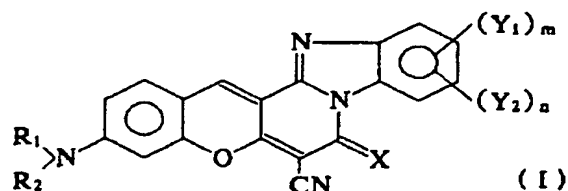
⑳ 発 明 者 森 下 恭 好 浦和市根岸1343
 ㉑ 発 明 者 松 本 弘 之 与野市上落合1090
 ㉒ 発 明 者 折 田 隆 三 埼玉県北葛飾郡庄和町米島261-155
 ㉓ 発 明 者 黒 沢 満 浦和市北浦和1-24-26
 ㉔ 出 願 人 日本化学株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号
 ㉕ 代 理 人 弁理士 竹田 和彦
 審 査 官 山 崎 利 臣

1

2

㉖ 特許請求の範囲

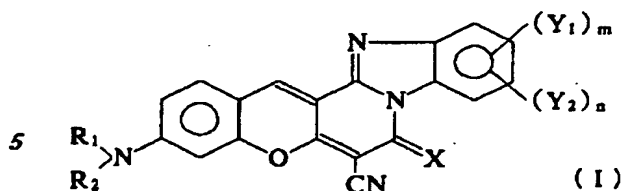
1 式



(I)

(式中R₁, R₂はそれぞれ水素原子、直鎖又は枝分れしたアルキル基; ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、カルボアルコキシ基、アセトキシ基で置換されたアルキル基; シクロアルキル基; フェニル基を意味し、また、R₁とR₂は窒素原子と一緒にな

2 式



(I)

(式中R₁, R₂はそれぞれ水素原子、直鎖又は枝分れしたアルキル基; ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、カルボアルコキシ基、アセトキシ基で置換されたアルキル基; シクロアルキル基; フェニル基を意味し、またR₁とR₂は窒素原子と一緒にな

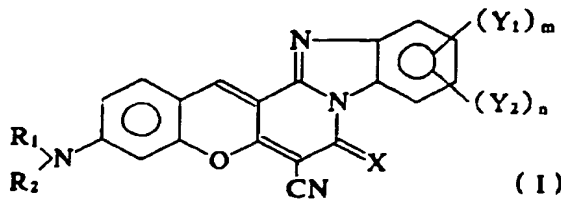
て複数環の残基を構成してもよく、Xはイミノ基あるいは酸素原子を意味し、Y₁, Y₂はそれぞれハロゲン原子を意味し、m及びnは1~3の整数を意味する。但しm+nは2~4の整数である。)で表わされる、

化合物の単独あるいは2種以上を用いることを特徴とする、有機高分子材料の着色法。

発明の詳細な説明

本発明は

3



〔式中 R_1 , R_2 はそれぞれ水素原子、直鎖又は枝分れしたアルキル基、置換アルキル基、(但し置換基としてはハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、カルボアルコキシ基、アセトキシ基がある。)、シクロアルキル基、フェニル基を意味し、また、 R_1 と R_2 は窒素原子と一緒になつて複数環の残基を構成してもよく、 X はイミノ基あるいは酸素原子を意味し、 Y_1 , Y_2 はそれぞれハロゲン原子を意味し、 m 及び n は1~3の整数を意味する。但し $m+n$ は2~4の整数である。〕で表わされるベンゾピラン化合物およびそれを用いる有機高分子材料の着色法に関するものである。

本発明の目的とするところは、有機高分子材料であるポリエステルあるいはセルローストリアセテートなどの疎水性繊維材料又はポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ABS樹脂、ポリスチロール樹脂などの熱可塑性樹脂などの成型品を極めて鮮明にかつ諸堅牢度の優れた赤色に着色する式(I)で表わされるベンゾピラン化合物を提供するものである。

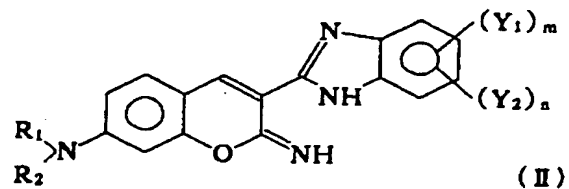
本発明の式(I)において好ましい置換基の具体例としては次の如きものがある。

R_1 , R_2 としてはそれぞれ水素原子のほかに1~4個の炭素原子をもつ直鎖又は枝分れしたアルキル基、たとえばメチル、エチル、 n -およびイソプロピル、 n -、イソ-および $tert$ -ブチルあるいは1~4個の炭素原子をもつ直鎖又は枝分れした置換アルキル基、たとえば β -クロルエチル、 β -ブロムエチル、 β -シアノエチル、 β -メトキシエチル、 β -エトキシエチル、 β -イソプロポキシエチル、 β -ブトキシエチル、 γ -メトキシプロピル、 γ -メトキシブチル、 β -フェニルエチル、 β -フェノキシエチル、 β -カルボメトキシエチル、 β -カルボエトキシエチル、 β -アセトキシエチルあるいはシクロアルキル基、たとえばシクロペンチル、シクロヘキシルが挙げら

4

れ、窒素原子と R_1 , R_2 が一緒になつたものとしては、たとえばピロリジン、ピペリジン、モルホリンの残基が挙げられ、 Y_1 , Y_2 としてはそれぞれハロゲン原子たとえば塩素原子、臭素原子が挙げられる。 m および n はそれぞれ1~3の整数でありまた、 $m+n$ は2~4の整数であるが m および n が1の化合物が特に好ましい。前記式(I)で $Y_1=Cl$, $m=1$, $n=0$ の化合物は特公昭54-13257号で公知である。本発明による式(I)の化合物は公知化合物に比較して耐光性、耐熱性及び捺染時の挿し色適性に於て改良されている。

本発明の式(I)で表わされるベンゾピラン化合物は新規な化合物であり、



〔式中 R_1 , R_2 , Y_1 , Y_2 , m , n は前記を意味する。〕で表わされるイミノクマリン類と式



で表わされるマロンジニトリルを有機溶剤中50~200°C、好ましくは60~120°Cの温度で反応させ、場合により水または有機溶剤中、酸の存在下に加水分解することにより製造することができる。

式(II)で表わされるイミノクマリン類と式(III)で表わされるマロンジニトリルとの反応および加水分解の際に用いられる有機溶剤としてはアルコール類、たとえばメタノール、エタノール、 n -プロパノール、イソプロパノール、 n -ブタノール、イソブタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルあるいはベンゾール類、たとえばトルエン、キシレン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼン、トリクロルベンゼンあるいはジメチルホルムアミド、 N -メチルピロリドン又はその混合物が好ましい。また加水分解の際に用いる酸としては、塩酸、硫酸、パラトルエンスルホン酸が好ましい。

本発明方法に従つて具体的に疎水性繊維材料を

5

染色する場合、式(1)で表わされるベンゾピラン化合物の原体の1種又は2種以上を適当な分散剤、たとえばナフタリンスルホン酸ホルマリン縮合物あるいはリグニンスルホン酸ソーダなどと充分に混和摩砕し、微細に分散化した状態として染色に適用され、染色は一般染色の他に高温染色、キャリアー染色、サーモソル染色、捺染染色、有機溶媒を用いる染色などが行い得る。染色後に染色物を還元的にソーピングすることも有用である。

さらに本発明方法に従って合成樹脂を着色する場合、式(1)で表わされるベンゾピラン化合物の原体を微粉碎したものあるいは好ましくは金属石けんと共に微粉碎したものをペレット状の樹脂と混合し射出成形機に入れ、樹脂の種類に応じ130~300℃の温度で成形することができる。さらにいわゆるマスターバッチやトナーカラーを調製しこれを用いて樹脂を着色することもできる。

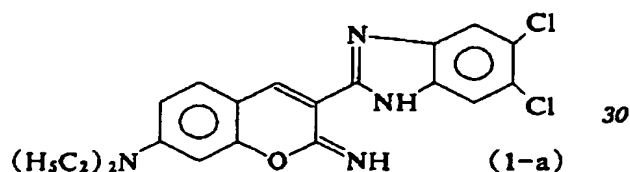
本発明による着色物は各種堅牢度特に耐光、耐熱堅牢度がすぐれている。

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

実施例中、部および%とあるのはすべて重量部および重量%を意味する。

実施例 1

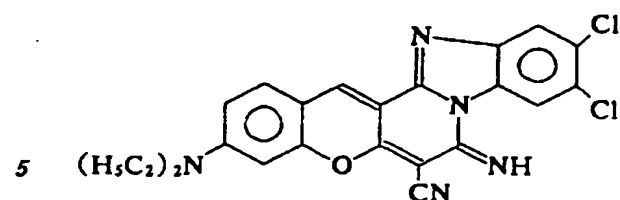
式



の化合物40.1部マロンジニトリル7.3部をエタノール500部中に懸濁させ、還流下で10時間反応させる。反応の完結を確認した後室温まで冷却し結晶を濾別する。

得られた結晶をエタノール、次いで水洗いした後乾燥すると下記式の染料原体が32.4部得られる。

6



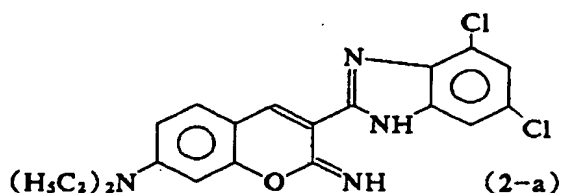
融点は275~276℃(モノクロルベンゼンで再結晶)。

λ_{\max} : 511nm, 547nm (テトラヒドロフラン中)

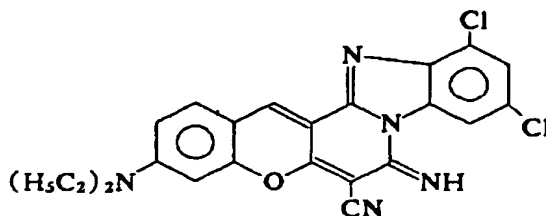
元素分析値(%)	C	H	N	Cl
計算値	61.33	3.78	15.56	15.78
実測値	61.81	3.95	15.38	15.65

実施例 2

式



の化合物40.1部、マロンジニトリル9.9部をイソプロピルアルコール500部中に懸濁させ、還流下で20時間反応させる。反応の完結を確認した後室温まで冷却し析出した結晶を濾別する。得られた結晶をイソプロパノール、次いで水洗いした後乾燥すると下記式の染料原体が33.8部得られる。



融点は252~253.5℃(モノクロルベンゼンから再結晶)。

λ_{\max} : 512nm, 548nm (テトラヒドロフラン中)

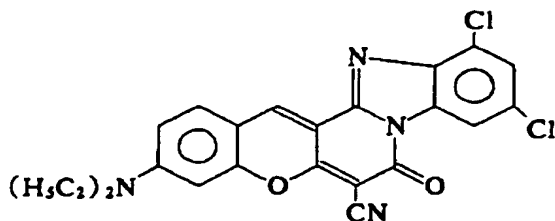
元素分析値(%)	C	H	N	Cl
計算値	61.33	3.78	15.56	15.78
実測値	61.51	3.81	15.24	15.59

実施例 3

実施例2で得られた化合物4.5部を濃塩酸100部

7

中に懸濁させ還流下に6時間反応する。反応終了後室温まで冷却、35%苛性ソーダー水溶液を加え中性とした後結晶を汙別、水洗、乾燥すると下記式の染料原体が4.5部得られる。



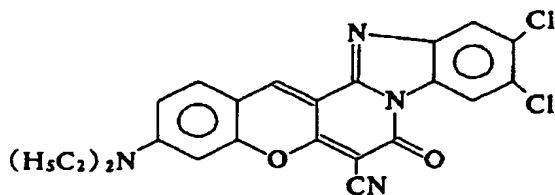
融点は256~257°C (モノクロルベンゼンから再結晶)。

λ_{\max} ; 519nm, 551nm (テトラヒドロフラン中)

元素分析値 (%)	C	H	N	Cl
計算値	61.20	3.55	12.42	15.74
実測値	61.58	3.46	12.29	15.55

実施例 4

式(1-a)の化合物4部、マロンジニトリル0.8部をエタノール50部中に懸濁させ還流下に16時間反応させる。反応の完結を確認後室温まで冷却して濃塩酸5部を滴下する。再び還流下に5時間反応後室温まで冷却して35%苛性ソーダー水溶液を加えて中性とした後、結晶を汉別する。得られた結晶をエタノール、次いで水洗いし乾燥すると下記式の染料原体が3.6部得られる。



λ_{\max} ; 518nm, 550nm (テトラヒドロフラン中)

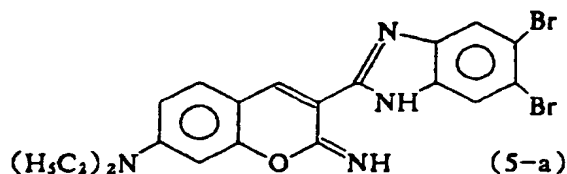
元素分析値 (%)	C	H	N	Cl
計算値	61.20	3.55	12.42	15.74
実測値	61.32	3.28	12.81	15.64

実施例 5

実施例1において式(1-a)のかわりに式

8

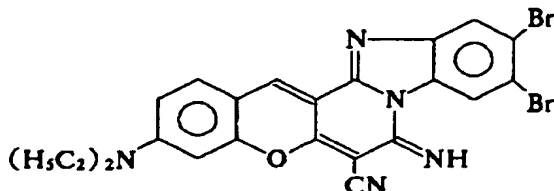
5



(5-a)

の化合物を用いて同様に反応を行うと下記式の染料原体が得られる。

10

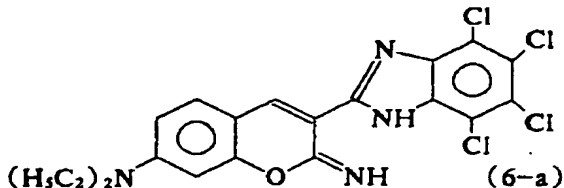


15 λ_{\max} ; 511nm, 547nm (テトラヒドロフラン中)

元素分析値 (%)	C	H	N	Br
計算値	51.21	3.15	12.99	29.68
実測値	51.43	3.08	12.87	29.40

実施例 6

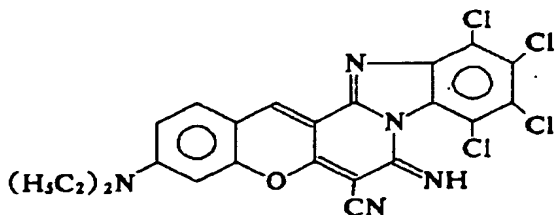
実施例1において式(1-a)のかわりに式



(6-a)

30 の化合物を用いて同様に反応を行うと下記式の染料原体が得られる。

35



40 λ_{\max} ; 512nm, 548nm (テトラヒドロフラン中)

元素分析値 (%)	C	H	N	Cl
計算値	53.18	2.89	13.49	27.36
実測値	53.25	2.87	13.41	27.15

実施例 7

実施例1で得られた染料原体15部をナフタレン

スルホン酸ホルマリン縮合物60部、リグニンスルホン酸ソーダー25部と少量の水を加え、サンドミルで十分に湿式粉碎し、微粒子としスプレードライヤーで乾燥する。

得られた染料2部を水3000部に加え分散し、酢酸と酢酸ソーダでpHを5とし次いでポリエステル繊維100部を浸漬し、加圧下に130℃とし同温度で1時間染色すれば鮮明な赤色染色物が得られた。得られた染色物の諸堅牢度は優れていた。

実施例 8

実施例3で得られた染色原体を実施例7と同様にして微粒子化した。得られた染料20部を水1000部に加え分散し、次いでポリエステル布を浸漬し、次いで70%重量増加まで絞り、100℃で一旦乾燥後、210℃で60秒乾燥処理し、更に還元的にソーピングし十分に水洗した。得られた鮮明赤色の染色布の諸堅牢度は優れていた。

実施例 9

実施例1および4で得られた染料原体7.5部ずつを実施例7と同様に微粒子化した。得られた染料2部を水3000部に加え分散液とし酢酸でpH5に調整し、テトラロン糸100部を浸漬しメチルナフタ

リンキャリアー10部を加え沸点にて1時間染色し、次いで染糸を還元的にソーピングし十分に水洗し乾燥した。きわめて鮮明な赤色の染色物が得られ諸堅牢度は優れていた。

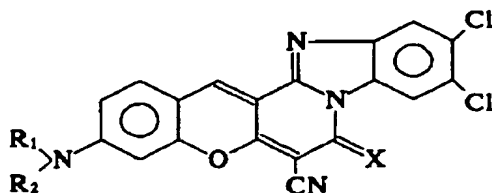
5 実施例 10

実施例9で得られた染料20部を水520部、クリスタルガム400部と充分に混和しペーストとする。このペーストをテトラロン布にプリントし一旦乾燥後、200℃で60秒間、蒸熱処理をする。得られた染布を還元的にソーピングし、次いで水洗し乾燥する。

鮮明な赤色の染布が得られ諸堅牢度が優れていた。

10 実施例 11

実施例2で得られた染料原体0.1部とステアリン酸カルシウム0.1部を200部のポリスチロールペレットと共にロータリーミキサーで混合し、次いでこれを200℃でインジェクション・モウルディングマシンを用いて熔融混練し諸堅牢度の優れた鮮明赤色の成形品を得た。実施例1～6と同様にして次表に示す化合物が得られる。



実施 列	R ₁	R ₂	X	ポ リ エ ス テ ル 上 の 色 調	元素分析値 (%)				上段:計算値
					C	H	N	Cl	上段:実測値
12	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	NH	鮮 明 な 赤 色	64.03	4.94	13.83	14.03	
					64.11	4.85	13.92	13.95	
13	C ₂ H ₄ Cl	C ₂ H ₄ Cl	"	"	53.18	2.89	13.49	27.36	
					53.41	2.94	13.36	27.14	
14	C ₂ H ₄ CN	C ₂ H ₅	"	"	60.63	3.37	17.68	14.95	
					60.44	3.28	17.51	14.66	
15	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	O	"	58.71	3.91	10.96	13.89	
					58.57	3.98	10.99	13.67	

11

12

実施 列	R ₁	R ₂	X	ポリ エス テル 上の 色調	元素分析値 (%)			
					上段;計算値			
					C	H	N	Cl
16	<chem>C2H5-c1ccccc1</chem>	<chem>C2H5-c1ccccc1</chem>	"	"	69.65 69.64	3.98 3.91	9.29 9.32	11.71 11.73
17	<chem>C2H5O-c1ccccc1</chem>	<chem>C2H5O-c1ccccc1</chem>	"	"	66.14 66.51	3.78 3.58	8.82 8.64	11.18 11.09
18	<chem>C2H5CO2CH3</chem>	<chem>C2H5CO2CH3</chem>	NH	"	57.24 57.38	3.71 3.75	12.37 12.30	12.54 12.33
19	<chem>C2H5OCOCH3</chem>	<chem>C2H5OCOCH3</chem>	"	"	57.24 57.40	3.71 3.68	12.37 12.15	12.54 12.50
20	<chem>H-c1ccccc1</chem>	H	"	"	63.03 63.25	3.99 4.03	14.71 14.58	14.92 14.79
21	<chem>c1ccccc1</chem>	H	"	"	63.83 63.68	2.77 2.81	14.89 14.92	15.11 15.03
22	<chem>c1ccccc1</chem>		"	"	59.48 59.60	3.23 3.35	15.09 15.00	15.30 15.14

① A) 41-12

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公告

⑫ 特許公報(日2)

昭62-12822

⑬ Int. Cl.⁴
C 09 B 57/00

識別記号

庁内整理番号
Z-7118-4H

⑭ 公告 昭和62年(1987)3月20日

発明の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ベンゾピラン化合物及びそれを用いる有機高分子材料の着色方法

⑯ 特 願 昭55-73716

⑰ 公 開 昭57-170

⑱ 出 願 昭55(1980)6月3日

⑲ 昭57(1982)1月5日

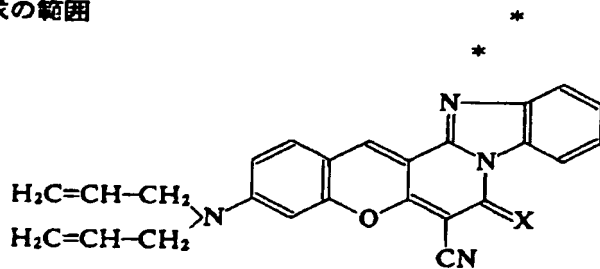
⑳ 発 明 者 松 本 弘 之 与野市上落合1090
㉑ 発 明 者 折 田 隆 三 埼玉県北葛飾郡庄和町米島261-155
㉒ 発 明 者 森 下 恭 好 浦和市根岸1343
㉓ 発 明 者 黒 沢 満 浦和市北浦和1-24-26
㉔ 出 願 人 日本化薬株式会社 東京都千代田区富士見一丁目11番2号
㉕ 代 理 人 弁理士 竹田 和彦
審 査 官 山 崎 利 臣

1

2

㉖ 特許請求の範囲

1 式

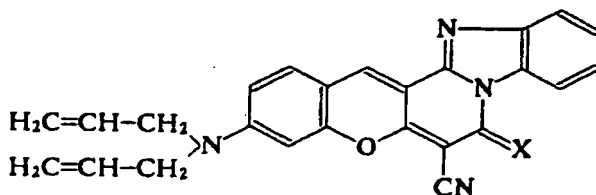


(I)

(式中XはO又はNHを表わす。)で表わされるベンゾピラン化合物。

※2 式

※10



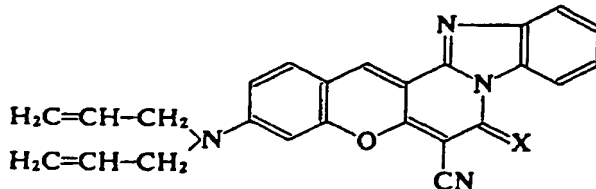
(I)

(式中、XはO又はNHを表わす。)

★料の着色法。

で表わされるベンゾピラン化合物の単独あるいは2種以上を用いることを特徴とする有機高分子材★

発明の詳細な説明
本発明は式



(I)

(式中、XはO又はNHを表わす。)で表わされる ベンゾピラン化合物及びそれを単独あるいは2種

3

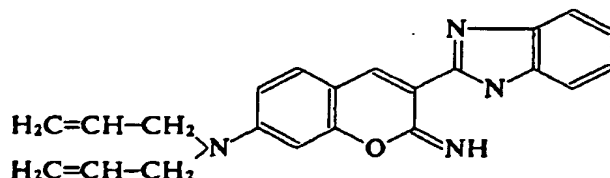
4

以上用いる有機高分子材料の着色法に関するものである。

本発明の目的とするところは、有機高分子材料であるポリエステルあるいはセルロースアセテートなどの疎水性繊維材料又はポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、*

*ABS樹脂、ポリスチロール樹脂などの熱可塑性樹脂などの成型品を極めて鮮明にかつ諸堅牢度の優れた赤色に着色する式(I)で表わされるベンゾピラン化合物を提供するものである。

本発明の式(I)で表わされるベンゾピラン化合物は新規な化合物であり、式



(II)

で表わされるイミノクマリン化合物と式



(III)

で表わされるマロンジニトリルとを有機溶剤中50℃～200℃、好ましくは60℃～150℃の温度で反応させ、場合により水又は有機溶剤中、酸の存在下に加水分解することにより製造することができる。

式(II)で表わされるイミノクマリン化合物と式(III)で表わされるマロンジニトリルとの反応及び加水分解の際に用いられる有機溶剤としてはアルコール類たとえばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、トルエン、キシレン、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、トリクロルベンゼン、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン又はその混合物が好ましい。特にエタノール、イソプロパノールが好ましい。また加水分解の際に用いる酸としては、塩酸、硫酸、パラトルエンスルホン酸が好ましい。

本発明の方法に使用する式(I)のベンゾピラン化合物は疎水性繊維を染色するにあつて、該化合物の単独又は2種以上を適当な分散剤と共に水性媒体中で微細な粒子に粉碎して用いる。分散化した染料はペースト状で使用するか、あるいはスプレー乾燥等によつて粉末状として用いるのが好ましい。

この様にして得られた染料は繊維を浸漬した水

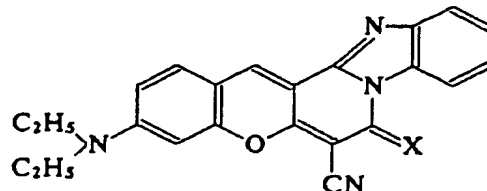
性媒体中で加圧下105℃以上、好ましくは110～140℃で染色するのが有利である。

15 またO-フェニルフェノールやトリクロロベンゼン等のキャリアーの存在下に比較的高温例えば水の沸騰状態で染色することもできる。

あるいはまた染料分散液を布にパツディングし200～220℃で30秒～90秒間の乾熱処理をするいわゆるサーモゾール染色法も可能である。

一方、捺染を行なう場合には染料分散液を適当な糊と共に練り合わせこれを布に印捺しスチーミングまたは乾熱方式で目的が達せられる。

さらに本発明方法に従つて合成樹脂を着色する場合、式(I)で表わされるベンゾピラン化合物の原体を微粉碎したものあるいは好ましくは金属石けんと共に微粉碎したものをベレット状の樹脂と混合し射出成型機に入れ、樹脂の種類に応じ130～300℃の温度で成型することができる。さらにいわゆるマスターバッチやトナーカラーを調整し、これを用いて樹脂を着色することもできる。(本発明の染料による着色物は各種堅牢度、ビルドアップ性にすぐれている。又特公昭54-13257号に本発明と類似染料例えば下記の化合物が記載されている。本発明の式(I)で示される化合物又はその2種の混合物はこれら公知染料に比較し、螢光が強くより鮮明であり、又疎水性



公知染料

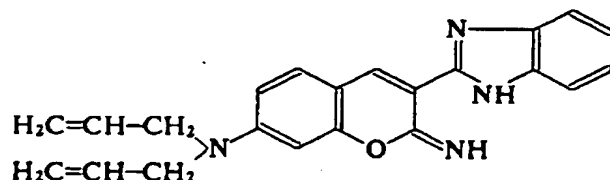
繊維例えばポリエチレンテレフタレート繊維に対してより良好な親和性を有し、ビルドアップ性に於て一層秀れている事が確められた。)

以下実施例をあげて本発明を更に詳しく説明す*

*る。実施例中、部とあるのは重量部を意味する。

実施例 1

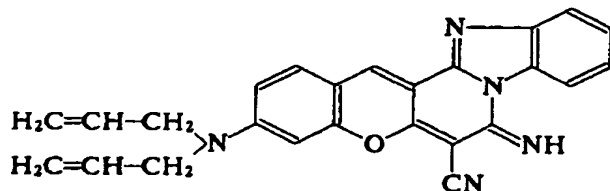
下記式



(II)

の化合物35.6部、マロンジニトリル9.9部をイソプロパノール1000部中に懸濁させ、還流下で8時間反応させる。反応液を熱時濾過し、次に少量の*

*メタノールで洗浄後、乾燥すると下記式の化合物32.0部が得られる。



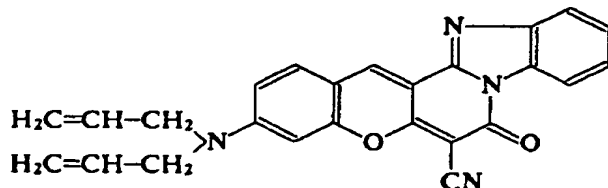
(IV)

m.p. 220~223 °C
λ max 541nm (テトラヒドロフラン中)

実施例 2

実施例1で得られた式(IV)の化合物20.3部をエタノール500部に懸濁させ、次に濃塩酸70部を加え、還流下で3時間反応を行なう。反応後室温まで冷却し、

*まで冷却し、濾過する。得られたケーキを水1000部に懸濁させ、炭酸ナトリウムを加えて弱アルカリ性とし1時間攪拌後濾過、水洗し、乾燥すれば下記式の化合物15.2部が得られる。



(V)

m.p. 265~267 °C
λ max 547nm (テトラヒドロフラン中)

実施例 3

式(II)の化合物7.1部、マロンジニトリル2.0部をエタノール200部中還流下、8時間反応させる。反応完了を確認後、濃塩酸20部を加えて還流下3時間反応を行なう。反応後室温まで冷却し、35%苛性ソーダ水溶液を加えて弱アルカリ性とした後、結晶を濾別する。次にエタノール、次いで水で洗浄し乾燥すると実施例2で得られた式(V)の化合物と同一の化合物4.9部が得られる。

実施例 4

実施例1で得られた化合物1.2部を分散剤とし

てアルキル・ナフタレンスルホン酸とホルマリンの縮合物2.4部、湿潤剤としてポリアルキルナフタレンスルホン酸ソーダ0.4部と共に水性媒体中で微細に碎き分散化せしめる。この分散液をオレイル硫酸ソーダ1部を含む水4000部に加えた染液にポリエステル繊維(たとえばテトロン)100部を浸漬して加圧容器中で130°Cにおいて60分間洗色する。

染色された繊維を常法により後処理すれば諸堅牢度の優れた極めて鮮明な緋色の染色物が得られる。



7

8

実施例 5

実施例 2 で得られた式 (V) の化合物を実施例 4 と同様に分散剤を加えて微粉碎して分散化せしめ次の組成により色糊を調整する。

式 (V) の分散化染料	10部
微温湯	27.8部
カルボキシメチルセルロース系糊剤	60部
酒石酸	0.2部
均染剤 (インブルーバー 800) ※	2部
(※横浜ポリマー研究所製)	
計	100部

この色糊を用いて印捺、乾燥後 175℃、5 分の過熱蒸気によるスチーミングを行ない次いで水洗脱糊、還元洗浄、水洗乾燥する。

またこの染料をサーモゾール染色法に用いるには実施例 4 と同様にして分散化後、バッド槽に分散溶解した染料 108/ℓ とマイグレーション防止剤としてアルギン酸ソーダ 1 ℓ/ℓ を加えてバッド液とし、ポリエステル布を室温でバッドして、重量増加率 65% に絞る。

中間乾燥を行なった後、200℃、90 秒の乾熱固着を行なう。

次いで還元洗浄、水洗乾燥する。上記捺染及びサーモゾール法、いずれにおいても諸堅牢度の優れた極めて鮮明な赤色の染色物が得られた。

実施例 6

5 実施例 1 及び実施例 2 で得られた化合物各々 7.5 部を実施例 4 と同様に微粉碎して分散化せしめ、得られた染料 2 部を市販のキャリアー (キャリアント 323-東邦化学製) 10 部、界面活性剤 (モノゲン第一工業製薬製品) 10 部及び水 3000 部より成る染浴に加えテترون製織物 100 部を浸漬して 30 分間で染浴を沸点まで上昇せしめ、この温度で 60 分間保持する。更に染色物を常法により後処理すれば、堅牢度の良好な極めて鮮明な赤色の染色物が得られる。

15 実施例 7

実施例 2 で得られた化合物 0.1 部とステアリン酸カルシウム 0.1 部を 200 部のポリスチロールベレットと共にロータリーミキサーで混合し次いでこれを 200℃ でインジェクション・モラルデンゲマ 20 シンを用いて熔融混練し諸堅牢度の優れた鮮明赤色の成型品を得た。



(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 10 月 18 日 (18.10.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/77720 A1

- (51) 国際特許分類⁷: G02B 5/12, C09B 57/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/01294
- (22) 国際出願日: 2001 年 2 月 22 日 (22.02.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2000-109425 2000 年 4 月 11 日 (11.04.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本カーバイド工業株式会社 (NIPPON CARBIDE KOGYO

KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒108-8466 東京都港区港南二丁目11番19号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

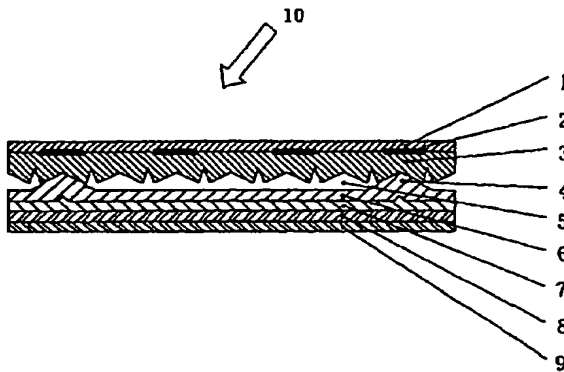
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 三村育夫 (MIMURA, Ikuo) [JP/JP]; 〒937-0061 富山県魚津市仏田3700-5 Toyama (JP). 松田亮浩 (MATSUDA, Akihiro) [JP/JP]; 〒937-0801 富山県魚津市新金屋1-9-11 日本カーバイド工業株式会社 清和寮 Toyama (JP). 吉岡崇 (YOSHIOKA, Takashi) [JP/JP]; 〒936-0873 富山県滑川市横道3700-24 Toyama (JP).

(74) 代理人: 弁理士 小田島平吉, 外(ODAJIMA, Heikichi et al.); 〒107-0052 東京都港区赤坂1丁目9番15号 日本自転車会館 小田島特許事務所 Tokyo (JP).

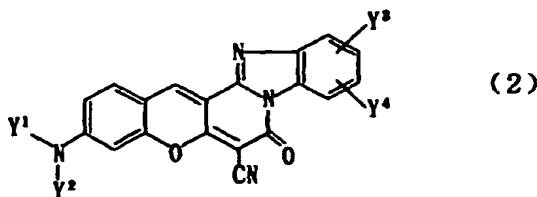
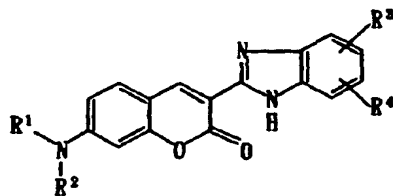
[続葉有]

(54) Title: FLUORESCENT RETROREFLECTIVE SHEET

(54) 発明の名称: 蛍光性再帰反射シート



(57) Abstract: A fluorescent retroreflective sheet of the confined-air type which comprises a surface-protective layer disposed on the side on which light is to strike, a binder layer connected to the surface-protective layer through a network bonding part, an air layer consisting of air confined by the network bonding part between the surface-protective layer and the binder layer, and a retroreflective element layer disposed between the surface-protective layer and the air layer (or between the binder layer and the air layer), wherein at least one layer located on the light incidence side of the confined-air layer contains at least one fluorescent dye selected from the group consisting of benzimidazole coumarin type fluorescent dyes represented by formula (1) and benzopyran type fluorescent dyes represented by formula (2). The sheet is excellent in appearance and long-lasting weatherability.



[続葉有]

WO 01/77720 A1

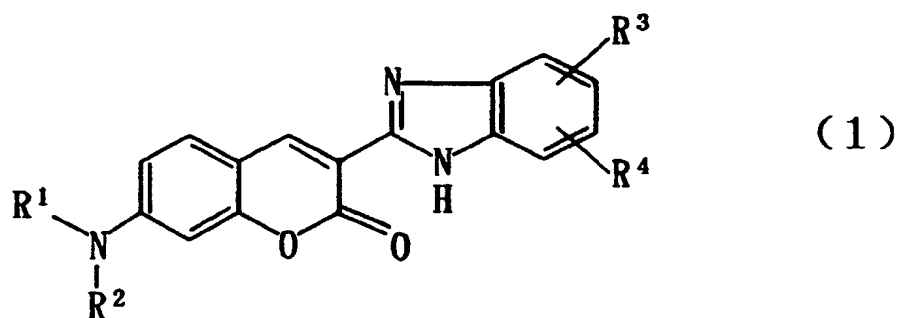


(81) 指定国 (国内): CA, CN, US.

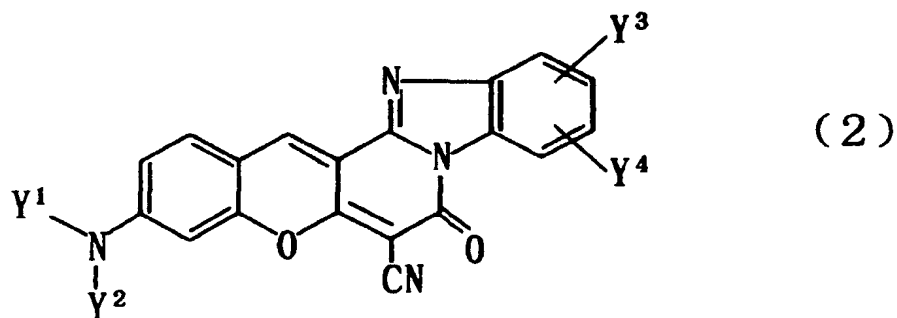
[続葉有]

(57) 要約:

本発明は、光が入射する側に設置された表面保護層、網目状の結合部を介して表面保護層に連結されている結合剤層、表面保護層と結合剤層との間に網目状の結合部で密封封入された空気層、および表面保護層と空気層、または結合剤層と空気層)との間に設置された再帰反射素子層からなる密封封入型再帰反射シートにおいて、封入空気層よりも入射光側に近い少なくとも1つの層に式(1)



で示されるベンゾイミダゾールクマリン系蛍光染料及び式(2)



で示されるベンゾピラン系蛍光染料よりなる群から選ばれる蛍光染料の少なくとも1種を含有する、外観及び耐候持続性に優れた蛍光性再帰反射シートを提供する。



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開 類:
— 国際調査報告

明細書

蛍光性再帰反射シート

技術分野

本発明は新規な蛍光性再帰反射シートに関する。より詳しくは、本発明は特定の構造の蛍光染料を含有する新規な蛍光性再帰反射シートに関する。

特に、本発明は、道路標識、工事標識等の標識類、自動車やオートバイ等の車両のナンバープレート類、衣料、救命具等の安全資材類、看板等のマーキング、可視光、レーザー光あるいは赤外光反射型センサー類の反射板等において有用な、キューブコーナー再帰反射素子およびマイクロ硝子球型再帰反射素子によって構成される蛍光性再帰反射シートに関する。

背景技術

従来、入射した光を光源に向かって反射する再帰反射シートはよく知られており、その再帰反射性を利用した該シートは上記のごとき利用分野で広く利用されている。

一般に、再帰反射シートに望まれる基本的な光学特性としては、夜間における高輝度性、即ち、該シート正面から入射した光の反射輝度に代表される反射輝度の高さ（大きさ）及び広角性が挙げられ、さらに、広角性に関しては、観察角特性、入射角特性、回転角特性の三性能が要求される。また、日中におけるシートの視認性に優れていることも要求される。

再帰反射シートの日中におけるシートの視認性を向上させることを目

的として、従来からいくつかの改善が報告されており、その1つの方法として、再帰反射シートのいずれかの層に蛍光染料を含有させて蛍光性の外観を与えることが一般的に知られている。

例えば、ローランド (Rowland) の米国特許第3,830,682号には、三角錐型キューブコーナー再帰反射シートのプリズム層に Rhodamine B Extra、Rhodamine 6DGN、Fluorol 7GNやAmaplast Orange LFPなどの蛍光染料を配合することにより、鮮明な色調の蛍光性再帰反射シートを作成できることが開示されている。

また、パベルカ (Pavalka) の米国特許第5,387,458号には、可視光に対しては実質的に透明で紫外線を吸収するスクリーン層と、Thioindigoid系、Thioxanthene系、Benzoxazole Coumarin系またはPerylene imide系染料が添加された三角錐型キューブコーナー再帰反射素子層とからなる鮮明な色調をもつ蛍光性再帰反射シートが開示されている。

また、バーンズ (Burns) の米国特許第5,605,761号には、三角錐型キューブコーナー再帰反射素子層に、Thioxanthone系、Perylene imide系またはThioindigoid系蛍光染料とヒンダードアミン系光安定剤とが添加された鮮明な色調をもつ蛍光性再帰反射シートが開示されている。

さらに、バーンズ (Burns) の米国特許第5,672,643号には、キューブコーナー再帰反射シートの反射素子層に、特定の構造の Perylene imide 蛍光染料と、Lumogen F Yellow 083, CI Solvent Yellow 160:1,

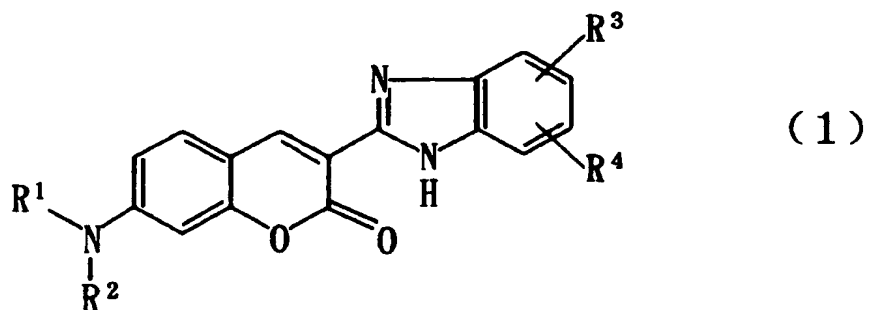
CI Solvent Green 4、CI Pigment Yellow 101、CI Solvent Yellow 131、CI Solvent Yellow 98、Oraset Yellow 8GF、CI Solvent Green 5およびGolden Yellow D304から選ばれる特定の蛍光染料との組合せを含有する、特定の範囲の色調を持つ蛍光性再帰反射シートが開示されている。

しかしながら、上記特許において提案されている蛍光性再帰反射シートはいずれも、優れた蛍光性外観とそれら蛍光色を維持する耐候性の両方を同時に満足するものではない。

本発明者らは、再帰反射シートに使用することのできる優れた蛍光性外観とその蛍光色を長期にわたり維持する耐候性との両特性を具有する蛍光染料について種々検討を重ねた結果、今回、或る種のベンゾイミダゾールクマリン系及びベンゾピラン系蛍光染料が上記両特性を有していることを見出し、本発明を完成するに至った。

発明の開示

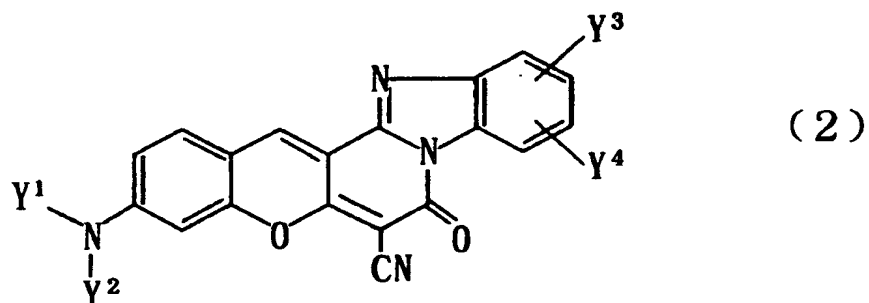
かくして、本発明は、光が入射する側に設置された表面保護層、網目状の結合部を介して表面保護層に連結されている結合剤層、表面保護層と結合剤層との間に網目状の結合部によって密封封入された空気層、および表面保護層と空気層または結合剤層と空気層との間に設置された再帰反射素子層からなる密封封入型再帰反射シートにおいて、封入空気層よりも入射光側に近い少なくとも1つの層が式(1)



式中、

R¹およびR²はそれぞれ水素原子、アルキル基、アリル基、シクロアルキル基、シクロヘキシルフェニル基またはアルキルフェニル基であり、R³およびR⁴はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基である、

で示されるベンゾイミダゾールクマリン系蛍光染料及び式(2)



式中、

Y¹およびY²はそれぞれ水素原子、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、アリル基、アリルオキシ基、カルボアルコキシ基、アセトキシ置換アルキル基、シクロアルキル基またはフェニル基であり、Y³およびY⁴はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、シアノ基またはニトロ基である、

で示されるベンゾピラン系蛍光染料よりなる群から選ばれる蛍光染料の少なくとも1種を含有することを特徴とする蛍光性再帰反射シートを提

供するものである。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の再帰反射素子層がキューブコーナ型再帰反射素子からなる蛍光性再帰反射シートの断面図であり、

図 2 は、本発明の再帰反射素子層がマイクロ硝子球型再帰反射素子からなる蛍光性再帰反射シートの断面図であり、

図 3 は、実施例 1 及び比較例 1 の蛍光性再帰反射シートの反射スペクトルの測定結果のチャートである。

発明の詳細な記述

以下、本発明の蛍光性再帰反射シートについてさらに詳しく説明する。

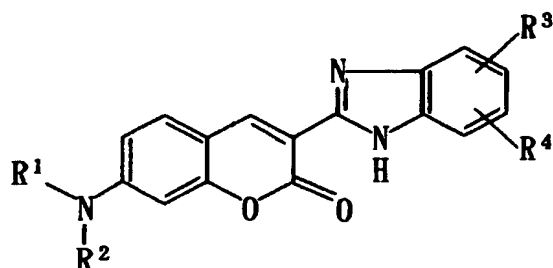
本発明は、光が入射する側に設置された表面保護層、網目状の結合部を介して表面保護層に連結されている結合剤層、表面保護層と結合剤層との間に網目状の結合部によって密封封入された空気層、および表面保護層と空気層または結合剤層と空気層との間に設置された再帰反射素子層からなる密封封入型再帰反射シートの、封入空気層よりも入射光側に近い層に式（１）のベンゾイミダゾールクマリン系蛍光染料及び／又は式（２）のベンゾピラン系染料を含有させることによって該再帰反射シートに蛍光色を付与するものである。

本発明に従い蛍光色を付与することのできる密封封入型再帰反射シートは、基本的に上記の構成からなるものであれば、その構成には特に制約はなく、それ自体既知の任意の再帰反射シートに対して本発明を適用することができる。


一方、再帰反射シートの蛍光色付与のために使用される式（１）のベンゾイミダゾールクマリン系蛍光染料はそれ自体既知のものであり（例

えば、特公昭 4 2 - 2 3 6 0 6 号公報 (= U . S . P a t e n t 3 , 4 5 8 , 8 8 0 ; D E - B - 1 , 4 6 9 , 7 7 0) 参照)、その代表例を挙げれば次のとおりである。

表 1



(式 1)

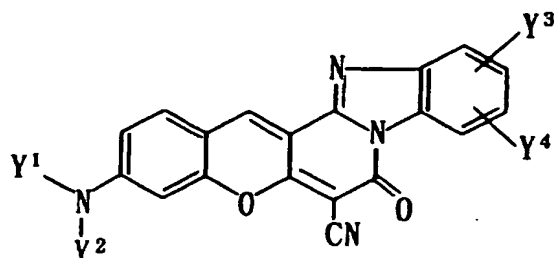
化合物No.	<u>R¹</u>	<u>R²</u>	<u>R³</u>	<u>R⁴</u>
1-1	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	H	CH ₃
1-2	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	SO ₂ CH ₃
1-3	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H
1-4	CH ₂ - 	CH ₃	H	H
1-5	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	Br

これらのうち、本発明においては、特に、R¹及びR²が共にエチル基であり且つR³及びR⁴が共に水素原子である式(1)の黄色系蛍光染料が好適であり、このものは「カヤセットSF-G」(日本化薬(株)製、商品名)、「Sumikaron Brilliant Flavine 8GFF」(住友化学工業(株)製、商品名)、等として市販されている。

また、再帰反射シートの蛍光性付与のために使用される式(2)のベンゾピラン系蛍光染料もまたそれ自体既知のものであり(例えば、特公

昭 6 2 - 1 2 8 2 2 号 公 報、特 公 昭 6 1 - 5 8 0 9 9 号 公 報、特 開 昭 5 7 - 3 1 9 5 8 号 公 報 等 参 照）、その代表例を挙げれば次のとおりである。

表 2



(式 2)

化合物No.	Y ¹	Y ²	Y ³	Y ⁴
2-5	H ₂ C=CH-CH ₂	H ₂ C=CH-CH ₂	H	-OCH ₃
2-1	H ₂ C=CH-CH ₂	H ₂ C=CH-CH ₂	H	H
2-2	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	Cl
2-3	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	Cl	Cl
2-4	H ₂ C=CH-CH ₂	H ₂ C=CH-CH ₂	Cl	Cl

これらのうち、本発明においては、特に、Y¹及びY²が共にアリル基であり且つY³及びY⁴が共に水素原子である式(2)の赤色系蛍光染料が好適であり、このものは、例えば「カヤセットS F-B」(日本化薬(株)製、商品名)として市販されている。

上記式(1)または(2)の蛍光染料の配合量は厳密に制限されるものではなく、本発明の再帰反射シートの用途や所望とされる蛍光の程度等に応じて広範囲にわたって変えることができるが、一般には、0.01~0.5 P H R、特に0.02~0.4 P H Rの範囲内が好適である。

本発明における密封封入型再帰反射シートにおいて、式(1)のベンゾイミダゾールクマリン系蛍光染料及び式(2)のベンゾピラン系蛍光

染料は、それぞれ単独で使うことができ又は2種類以上を組合わせて用いることができる。さらに、他の蛍光染料や非蛍光性染料、顔料などと組合わせて用いることもできる。

本発明の再帰反射シートの再帰反射層及び／または表面保護層及び／または蛍光染料を含有する層には、耐候性の改善等を目的として、必要に応じ紫外線吸収剤を含有せしめることができる。配合しうる紫外線吸収剤としては例えば以下のものが挙げられる。

ハイドロキノン系：

ハイドロキノン、ハイドロキノンジサリチレートなど。

サリチル酸系：

フェニルサリチレート、パラオクチルフェニルサリチレートなど。

ベンゾフェノン系：

2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2,4-ヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ヒドロキシ4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ベンゾイルオキシベンゾフェノン、2,2'-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホンベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ヒドロキシ-4,4'-ジメトキシ-5-ナトリウムスルホベンゾフェノン、4-ドデシルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-5-クロルベンゾフェノンなど。

ベンゾトリアゾール系：

2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2

- (2' - ヒドロキシ - 5' - メチルフェニル) - 5 - カルボン酸ブチルエステルベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - メチルフェニル) - 5, 6 - ジクロベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - メチルフェニル) - 5 - エチルスルホンベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - 第3ブチルフェニル) - 5 - クロルベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - 第3ブチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - アミルフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 3' , 5' - ジメチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 3' , 5' - ジメチルフェニル) - 5 - メトキシベンゾトリアゾール、2 - (2' - メチル - 4' - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ステアリルオキシ - 3' , 5' - ジメチルフェニル) - 5 - メチルベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 5 - カルボン酸フェニル) ベンゾトリアゾールエチルエステル、2 - (2' - ヒドロキシ - 3' - メチル - 5' - 第3ブチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 3' , 5' - ジ第3ブチルフェニル) - 5 - クロル - ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 5 - メトキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 5' - フェニルフェニル) - 5 - クロルベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - シクロヘキシルフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 4' , 5' - ジメチルフェニル - 5 - カルボン酸ベンゾトリアゾールブチルエステル、2 - (2' - ヒドロキシ - 3' , 5' - ジクロルフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 4' , 5' - ジクロル) ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 3' , 5' - ジメチルフェニル) - 5 - エチルスルホンベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - フェ

ニルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メトキシフェニル)-5-メチルベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5-カルボン酸エステルベンゾトリアゾール、2-(2'-アセトキシ-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ第3ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾールなど。

シアノアクリレート系：

2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリル酸エチル、2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリル酸2-エチルヘキシルなど。

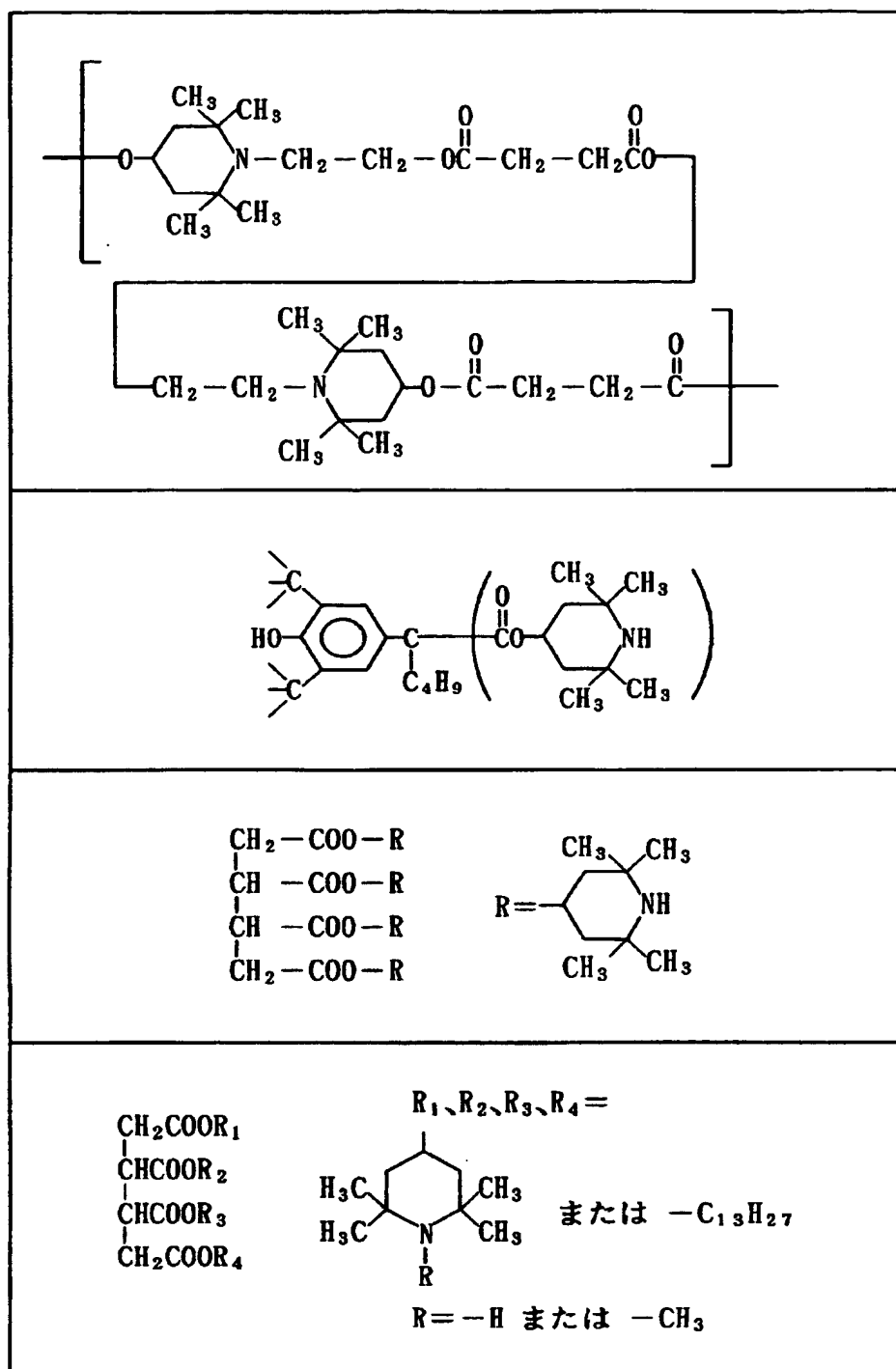
これらの紫外線吸収剤のうち、ベンゾフェノン系及びベンゾトリアゾール系のものが好適であり、就中、ベンゾフェノン系では、2,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン及び2,2', 4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン；ベンゾトリアゾール系では2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-5,6-ジクロルベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-第3ブチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-メチル-5'-第3ブチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ第3ブチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-フェニルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ第3ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-オクトキシフェニル) ベンゾトリアゾールなどが有

効である。

また、市販品では、紫外線吸収剤としてはベンゾトリアゾール系またはベンゾフェノン系紫外線吸収剤を用いることができ、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の例としては、シプロ化成株式会社製のシーソープ 701、702、703、704、706、709；旭電化株式会社製のアデカスタブ LA31、LA32；住友化学株式会社製のスミソープ 250；共同薬品株式会社製バイオソープ 590などが挙げられ、また、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤の例としては、旭電化株式会社製のアデカスタブ 1413、LA51；シプロ化成株式会社製のシーソープ 1001、103；住友株式会社製のスミソープ 110Sなどが挙げられる。

これら紫外線吸収剤の添加量は、通常、0.01～2 PHR、特に 0.01～1 PHR、さらに特に 0.1～0.95 PHR の範囲内が好ましい。

さらに、本発明の再帰反射シートの蛍光染料を含有する層には、耐候性の改善等を目的として、必要により、ヒンダードアミン光安定剤を配合することもできる。その際に使用しうるヒンダードアミン光安定剤としては、耐候性を保持することができることから、分子量が 600 以上の第 3 級アミン構造を持つピペリジン型ヒンダードアミン光安定剤が特に好ましい。用いることのできるヒンダードアミン光安定剤の例としては、



等の構造式を持つものを挙げることができる。

市販品としては、例えば、日本チバガイギー株式会社製のチヌビン 6

22LD、765、144、キマソープ119FL；旭電化工業株式会社製のアデカスタブLA52、LA62；三共株式会社製のサノールLS2626などを挙げることができる。

これらのヒンダードアミン光安定剤は、単独であるいは紫外線吸収剤や酸化防止剤と併用して、通常、0～1PHR、好ましくは0.1～1PHR、特に好ましくは0.2～0.8PHRの範囲内の量で蛍光染料を含有する層に配合することができる。

さらに、上記の光安定剤は、たとえば（メタ）アクリル酸とのエステルの形で蛍光染料を含有する層を構成する樹脂の骨格中に導入することも可能である。そのような反応型光安定剤としては1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジルメタアクリレートや2,2,6,6-テトラメチルピペリジルメタアクリレートなどが挙げられ、これらは樹脂を構成する他の反応性モノマー、たとえば、（メタ）アクリル酸エステル類、酢酸ビニル、塩化ビニルなどと共重合させることにより樹脂骨格中に光安定剤の基を導入することができる。

さらに、蛍光染料を含有する層には、耐候性を付与する目的で、ベンゾエート系光安定剤などを配合することもできる。用いることのできるベンゾエート系光安定剤としては、ベンゾエートタイプのクエンチャー、例えば、日本チバガイギー（株）製 チヌビン120（商品名）を例示することができる。

以下、本発明の蛍光性再帰反射シートを適宜図面を参照しつつ、さらに詳細に説明する。

本発明の再帰反射シートを、まず、キューブコーナー型再帰反射シートの好適な構造の一態様について、その断面図である図1を参照しながら

ら説明する。

図1において、(3)は三角錐型キューブコーナー反射素子が最密充填状に配置された再帰反射素子層であり、この再帰反射素子層(3)には、再帰反射シートの使用目的や、使用環境などに応じて、表面保護層(1)、観測者に情報を伝達したりシートの着色のための印刷層(2)、再帰反射素子層(3)の裏面に水分が侵入するのを防止するための封入密封構造を達成するための結合剤層(6)、結合剤層(6)を支持する支持体層(7)、該再帰反射シートを他の構造体に貼付するための接着剤層(8)及び剥離材層(9)などを設けることができる(その詳細については、例えば、PCT国際公開WO98/18028号公報参照)。

印刷層(2)は、通常、表面保護層(1)と反射素子層(3)の間、あるいは、表面保護層(1)の上や反射素子層(3)の反射側面上に設置することができ、通常、グラビア印刷、スクリーン印刷、インクジェット印刷などの手段により設置可能である。

キューブコーナー型再帰反射素子層(3)は、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂またはウレタン樹脂を用いて構成することができる。この再帰反射素子層には、耐候性を向上する目的で、紫外線吸収剤、光安定剤及び酸化防止剤などの添加剤をそれぞれ単独あるいは組み合わせて配合することができる。さらに、着色剤として、各種の有機顔料、無機顔料、蛍光顔料、非蛍光染料、前記式(1)及び(2)以外の蛍光染料などを含有させることができる。

表面保護層(1)には再帰反射素子層(3)に用いたのと同じ樹脂を用いることができ、また、耐候性を向上する目的で、紫外線吸収剤、光安定剤及び酸化防止剤などの添加剤をそれぞれ単独あるいは組み合わせ

て配合することができる。さらに、着色剤として各種の有機顔料、無機顔料、蛍光顔料、非蛍光染料、式（１）及び（２）以外の蛍光染料などを含有させることができる。また、表面保護層（１）は２層以上の層に分割されていてもよく、各層にそれぞれ単独であるいは組み合わせた形で上記の各種添加剤、着色剤を含有させることができる。

上記再帰反射素子層（３）を構成する材料としては、本発明の一つの目的である柔軟性を満足するものであれば特に限定されるものではないが、一般に、光学的透明性、均一性のあるものが好ましい。本発明において再帰反射素子層（１）を構成するために使用し得る材料の例としては、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニール樹脂、（メタ）アクリル樹脂、エポキシ樹脂、スチレン樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素樹脂、ポリエチレン樹脂やポリプロピレン樹脂などのオレフィン樹脂、セルロース系樹脂、ウレタン樹脂などが挙げられ、中でも、ポリカーボネート樹脂、（メタ）アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂及びウレタン樹脂が好適である。

再帰反射素子層（３）は内部全反射条件を満足させるためにキューブコーナ再帰反射素子背面に空気層（５）を設置するのが一般的である。使用条件下において水分の侵入による臨界角の低下および金属層の腐食などの不具合を防止するために再帰反射素子層（３）と結合剤層（６）とは網目状の結合部（４）によって密封封入されるのが好ましい。

この密封封入の方法としては、例えば、米国特許第 3, 190, 178 号、同第 4, 025, 159 号、実開昭 50-28, 669 号公報等 に示されている方法を採用することができる。結合剤層（６）に用いる樹脂としては、例えば、（メタ）アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂などがあげられ、結合部（４）はエンボス

法で形成することができる。その際の再帰反射素子層（３）と結合剤層（６）との接合の方法としては、それ自体既知の熱融着性樹脂接合法、熱硬化性樹脂接合法、紫外線硬化性樹脂接合法、電子線硬化性樹脂接合法などが適宜採用可能である。

本発明に用いる結合剤層（６）は支持体層（７）の全面にわたって形成することができ、あるいは再帰反射素子層（３）との接合部分、すなわち結合部（４）に印刷法などの方法により選択的に設置することも可能である。

支持体層（７）を構成する材料の例としては、再帰反射素子層（３）を構成する樹脂と同じ樹脂や一般のフィルム成形可能な樹脂からなるフィルムまたは板、繊維、布、ステンレスやアルミニウムなどの金属箔または板をそれぞれ単独または複合して用いることができる。

本発明の再帰反射シートを金属板、木板、ガラス板、プラスチック板などに貼付するために用いる接着剤層（８）および該接着剤層をカバーするための剥離層（９）としては、それ自体既知のものを適宜選択使用することができる。接着剤層（８）のための接着剤としては、感圧型接着剤、感熱型接着剤、架橋型接着剤などから適宜選択することができる。感圧接着剤としては、例えば、ブチルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ノニルアクリレートなどのアクリル酸エステルをアクリル酸、酢酸ビニルなどと共重合して得られるポリアクリル酸エステル粘着剤、シリコン樹脂系粘着剤、ゴム系粘着剤などを用いることができ、また、感熱型接着剤としては、例えば、アクリル系、ポリエステル系、エポキシ系樹脂などからなるものを用いることができる。

本発明によれば、以上に述べた如き構成からなるキューブコーナー型再帰反射シートにおいて、封入空気層（５）よりも入射光側（図１において矢印１０で示される側）に近い少なくとも１つの層、すなわち、図１において表面保護層（１）、印刷層（２）及び再帰反射素子層（３）のうちの少なくとも１つの層、好ましくは再帰反射素子層（３）に、前記式（１）のベンゾイミダゾールクマリン系蛍光染料及び式（２）のベンゾピラン系蛍光染料から選ばれる少なくとも１種の蛍光染料が、前述のように、必要に応じ紫外線吸収剤及び／または光安定剤と共に配合され、それによって、蛍光性外観とその蛍光色の耐候持続性に優れたキューブコーナー型蛍光性再帰反射シートを得ることができる。

該蛍光染料等の上記層、例えば再帰反射素子層への配合は、例えば、樹脂に混練して熔融する方法、樹脂配合液に分散させて溶解する方法、溶剤で溶解してから樹脂配合液に混ぜる方法等により行なうことができる。

蛍光染料は再帰反射素子層等の層に均一に分散するようにしてもよく、或いはまた別に該蛍光染料を含有する蛍光着色樹脂フィルムを製造し、表面保護層または再帰反射素子層に積層するようにすることもでき、さらにまた、該蛍光染料を含有する樹脂溶液を調製し、表面保護層または再帰反射素子層の一面にコーティングしてもよい。

次に、本発明の他の好適な構造の一態様であるマイクロ硝子球型再帰反射シートについて、その断面図である図２を参照しながら説明する。

図２において、（３）は本発明の硝子球の一部が鏡面処理されたマイクロ硝子球型反射素子が最密充填状に配置された再帰反射素子層であり、この再帰反射素子層（３）には、再帰反射シートの使用目的、使用環境

などに応じて、表面保護層（１）、観測者に情報を伝達したりシートの着色のための印刷層（２）、再帰反射素子層（３）の裏面に水分が侵入するのを防止するための封入密封構造を達成するための結合剤層（６）、結合材層を支持する支持体層（７）、該再帰反射シートを他の構造体に貼付するための接着剤層（８）と剥離材層（９）などを設けることができる（その詳細については、例えば、特開平８－８６９１０号公報（＝*U. S. Patent 5, 824, 390*；*EP-A-693, 697*）参照）。

このマイクロ硝子球型再帰反射シートの各層を構成する材料としては、キューブコーナー型再帰反射シートの対応する各層について前述したと同様のものを使用することができる。

本発明によれば、この図２に示すマイクロ硝子球型再帰反射シートにおいて、封入空気層（５）よりも入射光側（図２において矢印１０で示される側）に近い少なくとも１つの層、すなわち図２において表面保護層（１）及び／または印刷層（２）に、キューブコーナー型再帰反射シートの場合と同様に、前記式（１）のベンゾイミダゾールクマリン系蛍光染料及び式（２）のベンゾピラン系蛍光染料から選ばれる少なくとも１種の蛍光染料が、前述のように、必要に応じ紫外線吸収剤及び／または光安定剤と共に配合され、それによって、蛍光性外観とその蛍光色の耐候持続性に優れたマイクロ硝子球型蛍光性再帰反射シートを得ることができる。

以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明する。

実施例 1

三菱エンジニアリングプラスティック株式会社製ビスフェノール型ポ

リカーボネート樹脂「ユーピロン H 3 0 0 0」1 0 0重量部、日本化薬株式会社製のベンゾピラン系赤色蛍光染料「カヤセット S F - B」0. 1重量部、ベンゾイミダゾールクマリン系黄色蛍光染料「カヤセット S F - G」0. 1重量部および三共株式会社製のテトラメチルピペリジン系ヒンダードアミン「サノール L S 2 6 2 6」0. 5重量部を、三井鉱山株式会社製の高速回転型混合器、ヘンシェルキミサーを用いて、回転数1 0 0 r p mの条件で1 5分間混合した。

この混合樹脂を、スクリュース長さと口径との比が3 0 : 1で圧縮比が3. 0のスクリュースを設置した単軸押出し機を用いて、押出し温度2 4 0℃、回転数3 5 r p mの条件で、口径4 m mのノズルから押出した後、水冷、切断をして着色ペレットを得た。

この着色ペレットを8 0℃、1 2時間の条件で乾燥した後、スクリュース長さと口径との比が3 0 : 1で圧縮比が3. 0のスクリュースを設置した単軸押出し機を用いて、押出し温度2 4 0℃、回転数5 0 r p mの条件で押出しして厚さ2 0 0 μ mのポリカーボネート樹脂シートを得た。

この着色ポリカーボネート樹脂フィルムの表層に、5 0 μ mの厚さのアクリル樹脂フィルム（鐘淵化学工業（株）製「サンデュレン 0 0 7」）を2 0 0℃の1対の熱ロールを用いて熱接着法で積層した後、ポリカーボネート樹脂を金型面に接するようにして、三角錐型再帰反射素子を表面に設置した金型を用いて、成形温度2 0 0℃、成形圧力5 0 k g / c m²の条件で圧縮成形し、加圧下で3 0℃まで冷却してから樹脂シートを取り出し、表面に多数の三角錐型再帰反射素子が最密充填状に配置されたポリカーボネート樹脂製の蛍光性三角錐型キューブコーナー再帰反射シートを得た。

一方、ダイヤフォイルヘキスト社製の厚さ $38\mu\text{m}$ の白色ポリエチレンテレフタレートフィルムに、東洋紡績株式会社製のポリエステル樹脂系ホットメルト接着剤「バイロンGA2310」を、押出し法により $35\mu\text{m}$ の厚さで塗布積層し結合剤積層支持体層フィルムを作成した。

上記三角錐型キューブコーナー型再帰反射シートおよび結合剤積層支持体層フィルムを、網目状の突起を持った金型ロールとシリコンロールの間に通して、密封封入型蛍光性キューブコーナー型再帰反射シートを得た。

比較例 1

市販の蛍光性キューブコーナー型再帰反射シートである住友3M株式会社製再帰反射シート「ダイヤモンドグレード #3924」（蛍光オレンジ色）を比較例として準備した。

上記の蛍光性キューブコーナー型再帰反射シートの色彩の鮮明性と耐候性を下記の方法で比較した。

〈反射スペクトルの測定法〉

株式会社村上色彩技術研究所社製の凹面回折格子を備えたダブルビーム型スペクトロフォトメーターCMS-35MXIIを用いて、紫外線を含んだキセノンランプにより、入射角度45度、受光角度0度の光源条件下において測定波長領域が $390\sim 730\text{nm}$ で波長間隔 10nm での反射スペクトルを測定し、あわせて最大の反射率を示す波長 (λ_{max}) を求めた。

〈色の測定〉

上記反射スペクトルから、日本工業規格のJIS Z8722-1994に規定される分光測色方法に基づく色の測定法により、三刺激値(X,

Y, Z) および色度座標 (x, y, z) を求めた。この際に標準の光 D 65、視野角度 2 度の条件を採用した。

〈耐候性の評価〉

6. 5 k w のキセノンランプを備えた株式会社東洋精機社製のアトラスウエザオメート C i 6 5 A 型を用いて、評価試料を 3, 0 0 0 時間曝露処理し、試験前後の色の測定を目視で行い下記の段階評価を行った。

A A A : 色と蛍光感の変化がわずかである。

A A : 色の変化は少ないが、蛍光感が消失している。

A : 蛍光感に残っているが、色調が変化している。

B : 色と蛍光感の変化が見られる。

C : 色が退色し白化している。

表 3 に、上記実施例 1 及び比較例 1 の蛍光性キューブコーナー型再帰反射シートの色の変動値と耐候性評価の結果を、また、図 3 に、反射スペクトルの測定結果を示す。実施例 1 の最大反射波長は 6 2 0 n m、最大反射率は 1 6 5 % であり、比較例 1 の最大波長は 6 1 0 n m、最大反射率は 1 0 4 % であった。

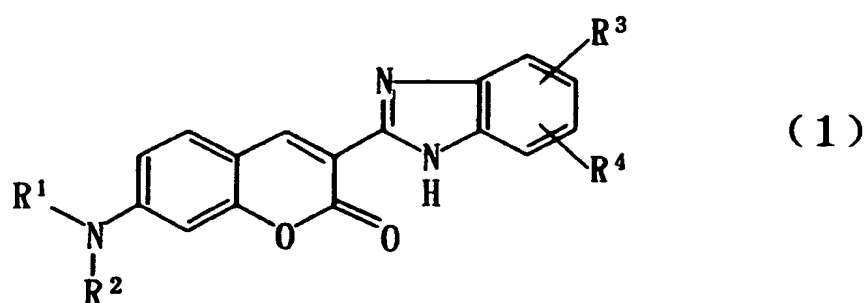
表 3

	実施例 1	比較例 1
λ_{\max} (nm)	620	610
最大反射率 (%)	165	104
X	69.48	48.58
Y	39.83	29.30
Z	1.49	0.91
x	0.627	0.617
y	0.359	0.372
z	0.013	0.012
耐候性評価	AA	A

以上のとおり、本発明による蛍光性キューブコーナ型再帰反射シートの反射スペクトルは、比較例 1 の再帰反射シートに比べて格段に高い最大反射率を示し、シートの明るさ（鮮明性）を示す Y 値は 39.83 と比較例 1 の 29.30 に比べはるかに大きかった。また、耐候性試験後の色の変化も優れていた。

請求の範囲

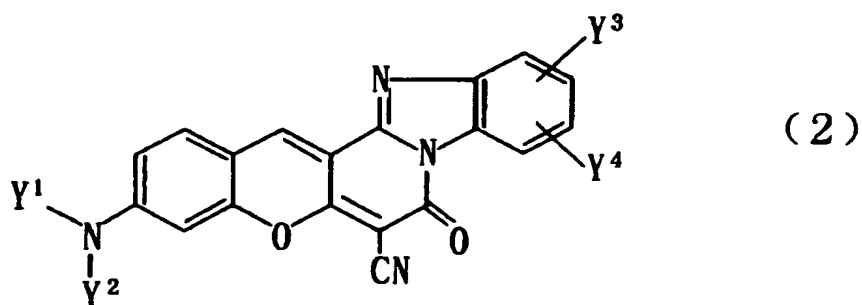
1. 光が入射する側に設置された表面保護層、網目状の結合部を介して表面保護層に連結されている結合剤層、表面保護層と結合剤層との間に網目状の結合部によって密封封入された空気層、および表面保護層と空気層または結合剤層と空気層との間に設置された再帰反射素子層からなる密封封入型再帰反射シートにおいて、封入空気層よりも入射光側に近い少なくとも1つの層が式(1)



式中、

R¹およびR²はそれぞれ水素原子、アルキル基、アリル基、シクロアルキル基、シクロヘキシルフェニル基またはアルキルフェニル基であり、R³およびR⁴はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基である、

で示されるベンゾイミダゾールクマリン系蛍光染料及び式(2)



式中、

Y^1 および Y^2 はそれぞれ水素原子、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、アリル基、アリルオキシ基、カルボアルコキシ基、アセトキシ置換アルキル基、シクロアルキル基またはフェニル基であり、 Y^3 および Y^4 はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、シアノ基またはニトロ基である、

で示されるベンゾピラン系蛍光染料よりなる群から選ばれる蛍光染料の少なくとも1種を含有することを特徴とする蛍光性再帰反射シート。

2. 式(1)のベンゾイミダゾールクマリン系蛍光染料が、 R^1 及び R^2 が共にエチル基であり且つ R^3 及び R^4 が共に水素原子である式(1)の黄色系蛍光染料である請求の範囲第1項に記載の蛍光性再帰反射シート。

3. 式(2)のベンゾピラン系蛍光染料が、 Y^1 及び Y^2 が共にアリル基であり且つ Y^3 及び Y^4 が共に水素原子である式(2)の赤色系蛍光染料である請求の範囲第1項に記載の蛍光性再帰反射シート。

4. 封入空気層よりも入射光側に近い少なくとも1つの層が、該蛍光染料を0.01~0.5PHRの範囲内で含有する請求の範囲第1項に記載の蛍光性再帰反射シート。

5. 蛍光染料を含有する層がさらに分子量が600以上の第3級アミン構造を持つピペリジン型ヒンダードアミン光安定剤を含有する請求の範囲第1項に記載の蛍光性再帰反射シート。

6. 蛍光染料を含有する層がピペリジン型ヒンダードアミン光安定剤を0~1PHRの範囲内で含有する請求の範囲第5項に記載の蛍光性再帰反射シート。

7. 再帰反射層及び／または表面保護層及び／または蛍光染料を含有する層が、紫外線吸収剤を含有する請求の範囲第1項に記載の蛍光性再

帰反射シート。

8. 紫外線吸収剤が、ベンゾトリアゾール系またはベンゾフェノン系の紫外線吸収剤である請求の範囲第7項に記載の蛍光性再帰反射シート。

9. 再帰反射素子層がキューブコーナ型再帰反射素子を含んでなる請求の範囲第1項に記載の蛍光性再帰反射シート。

10. キューブコーナ型再帰反射素子が三角錐型キューブコーナ再帰反射素子である請求の範囲第9項に記載の蛍光性再帰反射シート。

11. 再帰反射素子層がマイクロ硝子球型再帰反射素子を含んでなる請求の範囲第1項に記載の蛍光性再帰反射シート。

12. 再帰反射素子層を構成する樹脂がポリカーボネート樹脂、(メタ)アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂またはウレタン樹脂である請求の範囲第1項に記載の蛍光性再帰反射シート。

Fig. 1

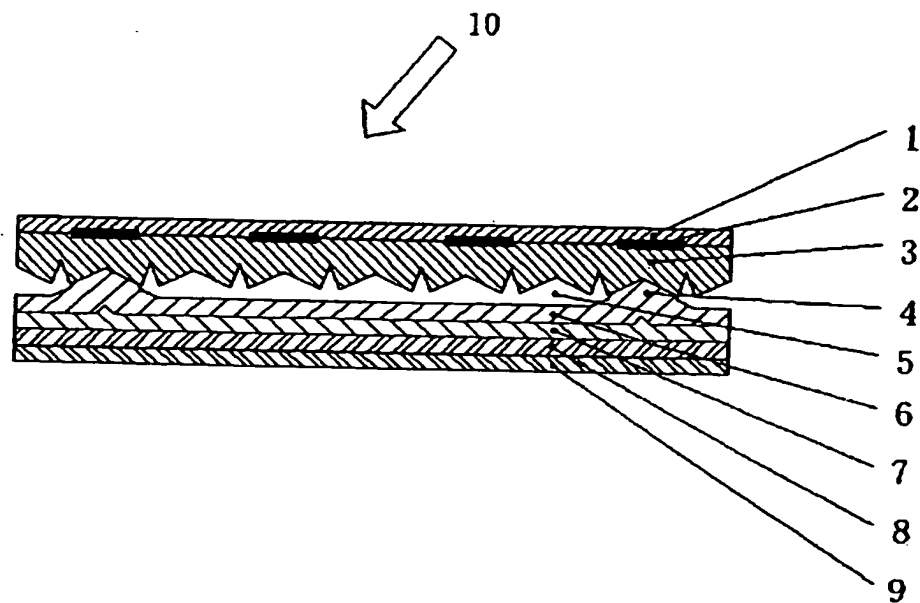


Fig. 2

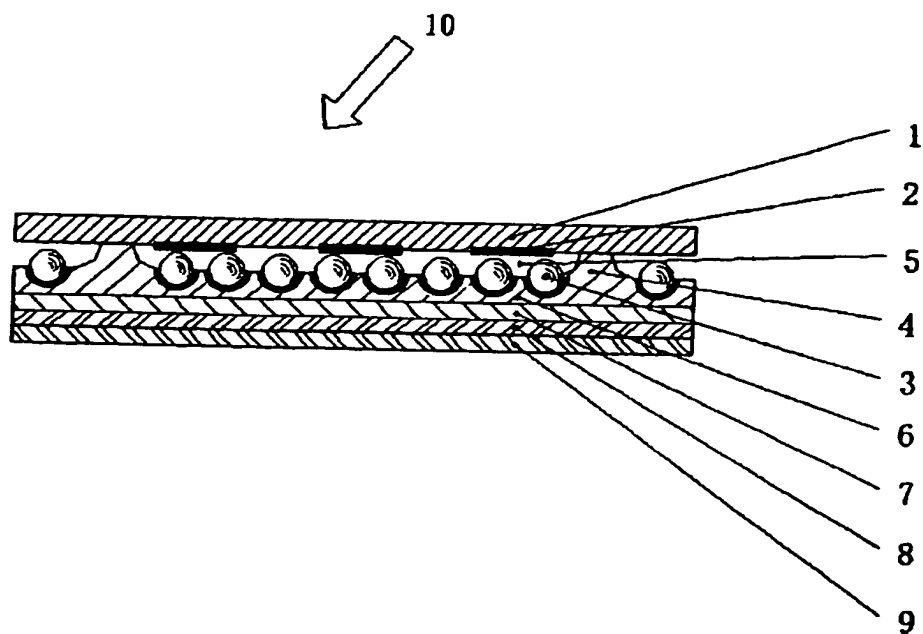
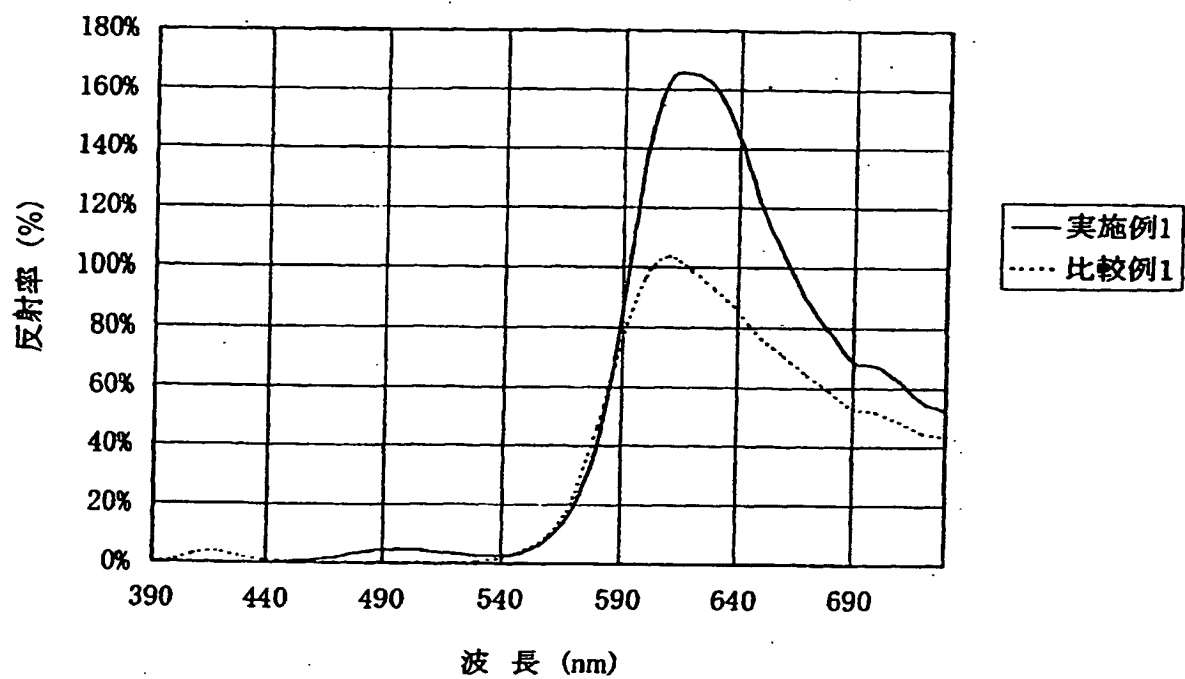




Fig. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/01294

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ G02B5/12, C09B57/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ G02B5/12, C09B57/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, 3458880, A (J.R.Geigy A.G.), 05 August, 1969 (05.08.69), Full text & JP, 42-23606, B Full text & BE, 672224, A & CH, 465551, A & FR, 1455513, A & GB, 1085456, A & NL, 6514755, A & DE, 1469770, B	1-12
A	JP, 61-58099, B2 (NIPPON KAYAKU CO., LTD.), 10 December, 1986 (10.12.86), Full text (Family: none)	1-12
A	JP, 62-12822, B2 (NIPPON KAYAKU CO., LTD.), 20 March, 1987 (20.03.87), Full text (Family: none)	1-12
A	US, 5272562, A (Minnesota Mining and Manufacturing Company), 21 December, 1993 (21.12.93), Full text; all drawings & JP, 6-25006, A	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 May, 2001 (24.05.01)

Date of mailing of the international search report
05 June, 2001 (05.06.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/01294

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>Full text; all drawings & EP, 609880, A1 & AU, 9352808, A & CA, 2112524, A & BR, 9400370, A & AU, 661217, B & CN, 1099872, A & MX, 184832, B & DE, 69425448, E</p> <p>US, 5601911, A (Nippon CarbideKogyo Kabushiki Kaisha), 11 February, 1997 (11.02.97), Full text; all drawings & JP, 8-234006, A Full text; all drawings & EP, 714040, A & CN, 1131091, A</p>	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G02B5/12, C09B57/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G02B5/12, C09B57/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US, 3458880, A (J.R.Geigy A.G.) 5. 8月. 1969 (05. 08. 69) 全文 &JP, 42-23606, B, 全文 &BE, 672224, A &CH, 465551, A &FR, 1455513, A &GB, 1085456, A &NL, 6514755, A &DE, 1469770, B	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 05. 01

国際調査報告の発送日

05.06.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

横井 康 真

2V 9611

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 61-58099, B2 (日本化薬株式会社) 10. 12月. 1986 (10. 12. 86) 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP, 62-12822, B2 (日本化薬株式会社) 20. 3月. 1987 (20. 03. 87) 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	US, 5272562, A (Minnesota Mining and Manufacturing Company) 21. 12月. 1993 (21. 12. 93) 全文、全図 & JP, 6-25006, A, 全文、全図 & EP, 609880, A1 & AU, 9352808, A & CA, 2112524, A & BR, 9400370, A & AU, 661217, B & CN, 1099872, A & MX, 184832, B & DE, 69425448, E	1-12
A	US, 5601911, A (Nippon Carbide Kogyo Kabushiki Kais ha) 11. 2月. 1997 (11. 02. 97) 全文、全図 & JP, 8-234006, A, 全文、全図 & EP, 714040, A & CN, 1131091, A	1-12